

CONSTRUCCIÓN DE UN MODELO CFD PARA LA PIRÓLISIS DE CUTTINGS EN UNIDADES FLUIDIZADAS

CONSTRUCTION OF A CFD MODEL FOR THE PYROLYSIS OF DRILLING CUTTINGS IN FLUIDIZED UNITS

Andrés Reyes Urrutia^a, César Venier^b, Erick Torres^c, Alberto Blasetti^d, Gastón G. Fougá^e, Rosa A. Rodríguez^c, Germán D. Mazza^a

^a*Instituto de Investigación y Desarrollo en Ingeniería de Procesos, Biotecnología y Energías Alternativas, PROBIEN (CONICET-Universidad Nacional del Comahue), Neuquén, Argentina*

^b*Instituto de Física Rosario (IFIR-CONICET), Bv. 27 de Febrero 210, Rosario, Santa Fe, Argentina*

^c*Instituto de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería (Universidad Nacional de San Juan) (CONICET-Universidad Nacional del Comahue), San Juan, Argentina.*

^d*Facultad de Ingeniería – Universidad de la Patagonia San Juan Bosco, Ciudad Universitaria - Km. 4, Comodoro Rivadavia - Chubut, Argentina.*

^e*Departamento de Fisicoquímica y Control de Calidad, Complejo Tecnológico Pilcaniyeu, CAB-CNEA (CONICET), Av. Exequiel Bustillos, km 4.5, Bariloche, Argentina.*

Palabras clave: Oil Based Drill Cuttings, Pirólisis, CFD, OpenFOAM, MFiX.

Resumen. En este trabajo se presentan resultados de la caracterización fisicoquímica de los recortes junto al análisis termogravimétrico, ambos necesarios para una etapa posterior de simulación. Además, se presentan resultados de la construcción de un modelo CFD con diferentes software (MFiX, OpenFOAM), con incorporación de efectos térmicos que abarca desde la fluidodinámica y la transferencia de calor, hasta la pirólisis misma. La validación de cada parte fundamental del modelo integral, se lleva a cabo con datos de diferentes sistemas fluidizados tomados de la bibliografía. Aunque la validación específica para el sistema fluidizado conformado por cuttings forma parte de una etapa posterior, el modelo construido, resulta flexible por lo que su adecuación al sistema de interés debería ser directa, con mínimas adecuaciones.

Keywords: Oil Based Drill Cuttings, Pyrolysis, CFD, OpenFOAM, MFiX.

Abstract. In this work, results from the physicochemical characterization of the cuttings, along with thermogravimetric analysis, are presented, both necessary for a subsequent simulation stage. Additionally, results from the construction of a CFD model using different software (MFiX, OpenFOAM) are presented, incorporating thermal effects that encompass fluid dynamics and heat transfer, as well as pyrolysis itself. The validation of each part of the integrated model is carried out using data from various fluidized systems found in the literature. Although specific validation for the fluidized system composed of cuttings is part of a later stage, the constructed model is flexible, and its adaptation to the system of interest should be straightforward, requiring minimal adjustments.

INTRODUCCIÓN

La Cuenca Neuquina cubre un área de más de 120,000 km² (Casadio, 1998), siendo actualmente la principal área de explotación de petróleo y gas no convencional (shale) en América del Sur, principalmente debido a la Formación Vaca Muerta, la principal roca generadora.

Con el crecimiento sostenido de la producción de petróleo y gas en Vaca Muerta, la generación de recortes de perforación (*cuttings*) ha aumentado. Según la Ley Nacional 24.051, estos recortes se clasifican como residuos peligrosos y como tal necesitan ser tratados. El volumen de recortes generados al perforar un pozo puede variar entre 1000 y 5000 m³ (Hou *et al.* 2018). Este rango depende, entre otras variables, principalmente de la profundidad y el diámetro del pozo, generándose una parte significativa del volumen en las etapas iniciales de la operación, donde el diámetro del pozo es generalmente mayor. En cuanto a sus características, en principio, los recortes son sólidos inertes; sin embargo, como resultado de la interacción con los fluidos de perforación, particularmente los que tienen una base de diesel (OBDC: recortes de perforación en base aceite), alcanzan la superficie impregnados con el hidrocarburo del lodo. Las toneladas de OBDC que se generan actualmente no reciben tratamiento en la locación del pozo y deben ser transportadas a plantas de tratamiento ubicadas lejos de los pozos.

En este contexto, junto con el paradigma actual de gestión integral de residuos, que implica entre otras cuestiones, su valorización (recuperación, reutilización y reciclaje), surge como alternativa de tratamiento la pirólisis en unidades fluidizadas. De esta forma, se pueden tratar los OBDC, para obtener un producto sólido adecuado para su disposición final en suelo seco (hidrocarburos totales de petróleo TPH <10,000 ppm) de acuerdo con la normativa vigente para la provincia de Neuquén (Resolución (SSMA) 759/09, 2019), y también obtener productos de valor agregado como líquidos y gases enriquecidos en H₂(g), utilizables como vectores energéticos o como fuentes de especies de alto valor económico. Además, también se puede obtener un producto sólido adecuado para su disposición final en suelo seco (hidrocarburos totales de petróleo TPH <10,000 ppm) de acuerdo con las normativas establecidas en la provincia de Neuquén (Resolución (SSMA) 759/09, 2019, Neuquén).

El desarrollo de modelos CFD para abordar el proceso de pirólisis rápida en unidades fluidizadas resulta relevante en esta primera etapa contribuyendo, entre otras cosas, a optimizar el diseño de unidades en diferentes escalas. En tal sentido, los modelos deben resolver adecuadamente los efectos térmicos implicados en el proceso, tales como la fluidodinámica y la transferencia de calor desde superficies. Por otro lado, el modelado integral de la pirólisis necesita de la caracterización fisicoquímica de los residuos a tratar, además de la determinación de cinéticas del proceso. Este trabajo aborda la validación en etapas de cada una de las necesidades de un modelo CFD integral, yendo desde la caracterización primaria de los residuos, hasta la validación de aspectos fluidodinámicos y térmicos.

1 MATERIALES Y MÉTODOS

Los OBDCs (Figura 1) pertenecen a diferentes estratos ubicados en el área de la formación geológica Vaca Muerta, en la provincia de Neuquén. Más específicamente, los residuos utilizados provienen de las formaciones geológicas Rayoso y Centenario. Los recortes presentan diámetros comprendidos entre 0,5 y los 6 mm. En la Tabla 1, OBDC-1 corresponde a residuos de la Formación Rayoso, extraídos a 800 m bajo la superficie terrestre. Por otro lado, OBDC-2 y OBDC-3 se refieren a residuos de la Formación Centenario, extraídos a 1100 m y 1300 m, respectivamente.

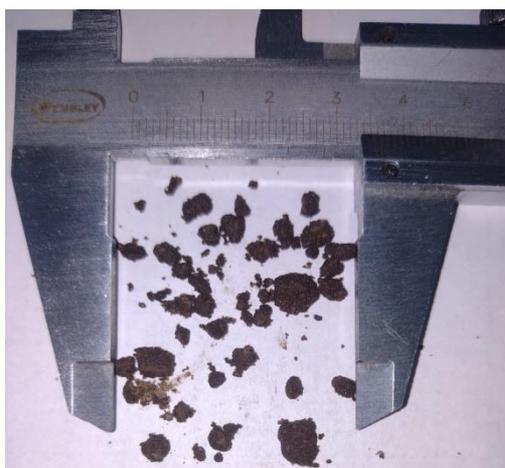


Figura 1: OBDC pertenecientes a la Formación Rayosos

Los OBDCs fueron caracterizados mediante análisis próximo y último. Cada análisis se realizó por triplicado. El contenido de agua de los OBDC (etiquetado como "humedad" en la Tabla 1) se determinó mediante destilación azeotrópica usando el método Dean-Stark (ASTM-D95). El contenido de cenizas, definido como la fracción del material que permanece como residuo inorgánico después de someterlo a un proceso de combustión a alta temperatura, se determinó incinerando la muestra de acuerdo con la norma ASTM D2974-20e01 (B). Para determinar el contenido de materia volátil en el OBDC (etiquetado como 'volátil' en la Tabla 1), la muestra se calentó a 950 °C en una atmósfera inerte, de acuerdo con la norma ASTM D3175. Finalmente, el porcentaje de materia volátil se obtiene del porcentaje de pérdida de peso durante la prueba menos el porcentaje de humedad. El valor de carbono fijo se calcula como la diferencia entre 100 y la suma de los porcentajes de humedad, cenizas y materia volátil. La fracción de aceite en las muestras se determinó mediante extracción Soxhlet utilizando una mezcla de acetona-hexano (1:1, v/v), siguiendo los procedimientos establecidos en los métodos EPA 3540 C (US EPA, SW-846 3540C, 1996; SW-846 ,9071b, 1998).

La determinación del contenido de carbono, hidrógeno y nitrógeno se realizó utilizando un Analizador Elemental Automático Carlo Erba-Fisons EA 1108 - CHNS-O, usando 2,5-Bis(-terc-butil-benzoxazol-2-il)-tiofeno (BBOT), como estándar, de acuerdo con la norma ASTM D5373 (Özçimen, y Karaosmanoğlu, 2004). Luego, el contenido de oxígeno (O) + CENIZAS se calculó por diferencia. El resumen de los resultados se muestra en la [Tabla 1](#).

Propiedades	OBDC-1	OBDC-2	OBDC-3
Análisis próximo (% en base húmeda)			
Humedad	3,31	2,10	2,61
Volátiles	15,92	15,53	13,92
Cenizas	78,07	79,12	81,47
Carbono fijo	2,70	3,25	2,00
Análisis Último			
C	13,28	15,71	14,04
H	1,26	1,65	1,65
N	--	--	--
S	--	--	--
O	7,67	7,03	4,36
Contenido de hidrocarburos (% base húmeda)	12,54	13,42	12,50

Tabla 1: Características fisicoquímicas de los residuos

Las curvas de pérdida de masa (TG), derivada de la pérdida de masa (DTG) y de análisis diferencial de temperatura DTA de la pirólisis de OBDC-1 a 10 °C/min se muestran en la [Figura 2](#). Según las curvas TG, se puede determinar que se perdió el 18% de la masa inicial durante la prueba, lo cual es consistente con la suma de los porcentajes de materia volátil y humedad reportados en la [Tabla 1](#). La [Figura 2](#) en su totalidad permite la discriminación de diferentes fenómenos con el aumento de la temperatura. A aproximadamente cien grados, la curva DTA muestra un pico endotérmico asociado con la liberación de agua libre depositada en los poros. Sin embargo, la forma de hombro mostrada en la curva DTG indica que no se trata solo de evaporación del agua. Pruebas en horno durante 24 horas a 105 °C mostraron pérdidas de masa superiores a la humedad reportada en la [Tabla 1](#), lo que indica también la liberación de compuestos orgánicos ligeros. La curva TG muestra la mayor pérdida, aproximadamente el 10%, entre 150 °C y 280 °C, con una velocidad máxima de pico a 242 °C. En esta etapa predominan la descomposición y volatilización de hidrocarburos alifáticos con números de carbono menores a C17, y hidrocarburos aromáticos con números de carbono menores a C12 ([Xu et al., 2022](#)). La curva DTG exhibe un pico adicional a 455 °C, indicando una etapa de pérdida de peso gradual. Según [Xu et al. \(2022\)](#), este fenómeno puede atribuirse a la volatilización y descomposición (cracking) de compuestos orgánicos pesados. La curva DTA muestra un pico endotérmico a 570 °C, sin pérdida de masa como lo indica la curva TG, correspondiente a la transformación de cuarzo alfa a cuarzo beta ([Herrero Ducloux, 1938 ; Shen et al., 2020](#)). La presencia de cuarzo en la muestra ha sido también evidenciada a partir del análisis por rayos X.

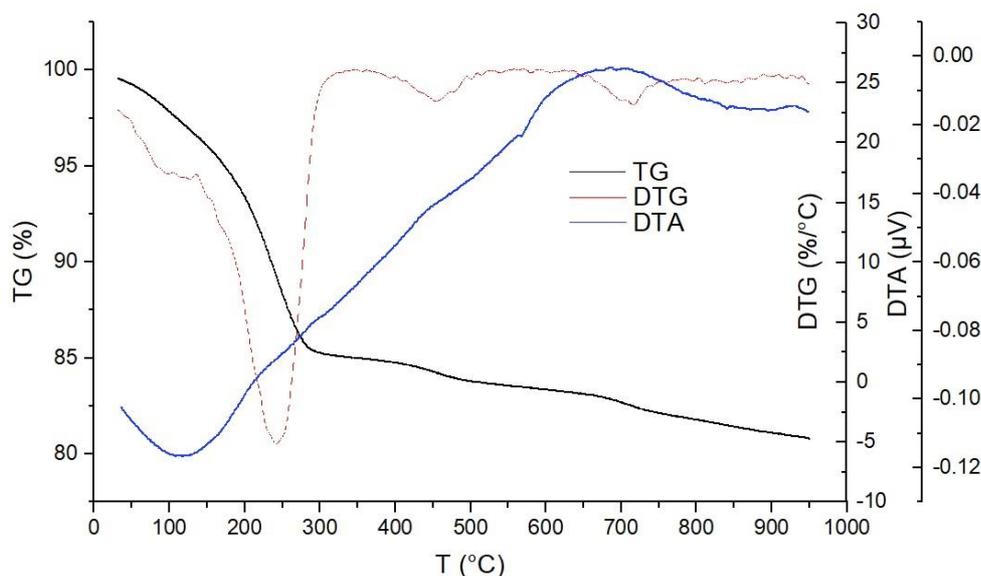


Figura 2: Curvas TG, DTG y DTA para OBDC-1, con velocidad de calentamiento de 10 °C/min

Las curvas TG y DTG, son empleadas en la determinación de las cinéticas de pirólisis. La obtención de los parámetros cinéticos no es abordada en el presente trabajo.

2 MODELADO CDF DE LA PIRÓLISIS DE CUTTINGS EN LECHOS FLUIDIZADOS

Para abordar el tratamiento de residuos en unidades fluidizadas, generalmente se utilizan materiales inertes, como arena, que garanticen la adecuada fluidización y transferencia de energía. En este sentido, se pueden citar, entre otros, los trabajos de [Xue et al. \(2012\)](#), [Sia y Wang \(2020\)](#), enfocados ambos en la pirólisis de biomasa en sistemas fluidizados. Generalmente, la mayor parte del volumen del equipo se encuentra ocupado por el material inerte por lo que un modelo CFD de la pirólisis, debe, en principio ser capaz de general resultados satisfactorios para el sistema el inerte-gas. En general, un buen modelo debe ser capaz de predecir la velocidad de mínima fluidización a diferentes temperaturas de operación, y la transferencia de calor entre el lecho y superficies donde existe el contacto. En este trabajo, se presentan validaciones de modelos CFD usando el modelo de dos fluidos resueltas bajo diferentes códigos, usando datos extraídos de la bibliografía específica.

2.1 Ecuaciones constitutivas del modelo de dos fluidos

El modelo de CFD se basa en el modelo de dos fluidos (TFM) constituido por las siguientes ecuaciones para el balance de masa para ambas fases:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}(\rho_s \alpha_s) + \nabla \cdot (\rho_s \alpha_s u_s) &= 0 \\ \frac{\partial}{\partial t}(\rho_g \alpha_g) + \nabla \cdot (\rho_g \alpha_g u_g) &= 0 \end{aligned} \quad (1)$$

mientras que las ecuaciones de balance de momento para cada fase resultan:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho_s \alpha_s u_s) + \nabla \cdot (\rho_s \alpha_s u_s u_s) = -\alpha_s \nabla p - \nabla p_s + \nabla \cdot (\alpha_s \tau_s) + \rho_s \alpha_s g + K_{sg}(u_g - u_s) \quad (2)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho_g \alpha_g u_g) + \nabla \cdot (\rho_g \alpha_g u_g u_g) = -\alpha_g \nabla p + \nabla \cdot (\alpha_g \tau_g) + \rho_g \alpha_g g + K_{sg}(u_s - u_g)$$

Aquí, ρ representa la densidad de cada fase, α la fracción de volumen de cada fase, \mathbf{u} es la velocidad, p la presión compartida, p_s es la presión de sólidos, $\boldsymbol{\tau}$ representa el tensor de tensiones de cada fase, \mathbf{g} es la aceleración de la gravedad y K_{sg} es el coeficiente de transferencia de momento entre fases. Este último se calcula siguiendo el modelo de [Gidaspow \(1994\)](#) de la siguiente forma:

$$K_{sg} = \begin{cases} 150 \frac{\mu_g \alpha_s^2}{(\Phi d_p)^2 \alpha_g} + 1.75 \frac{\rho_g \alpha_s}{\Phi d_p} |u_g - u_s| & \alpha_s > 0.2 \\ 0.75 \frac{C_d \alpha_s \rho_g |u_g - u_s|}{\Phi d_p} \alpha_g^{-2.65} & \alpha_s \leq 0.2 \end{cases} \quad (3)$$

$$C_d = \begin{cases} \frac{24}{Re_p} (1 + 0.15 Re_p^{0.687}) & Re_p < 1000 \\ 0.44 & Re_p \geq 1000 \end{cases}$$

donde μ_g es la viscosidad de la fase gaseosa, Φ representa la esfericidad, d_p es el diámetro de partículas, C_d es el coeficiente de arrastre y Re_p es el número de Reynolds de partícula.

Por otro lado, se debe calcular la distribución de temperaturas en el dominio, lo cual se obtiene a partir de un balance de energía térmica de cada fase dado por:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho_s \alpha_s H_s) + \nabla \cdot (\rho_s \alpha_s u_s H_s) = \nabla \cdot (\alpha_s k_s \nabla T_s) + h_v(T_g - T_s) \quad (4)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho_g \alpha_g H_g) + \nabla \cdot (\rho_g \alpha_g u_g H_g) = \nabla \cdot (\alpha_g k_g \nabla T_g) + h_v(T_s - T_g)$$

Aquí, H representa la entalpía de cada fase, k es la conductividad térmica de cada fase, la cual se calcula siguiendo el modelo de [Zehner y Schlünder \(1970\)](#), y h_v representa el coeficiente pelicular dado por la correlación de [Gunn \(1978\)](#):

$$h_v = \frac{6\alpha_s}{k_{g,0}} [(7 - 10\alpha_g + 5\alpha_g^2)(1 + 0.7 Re_p^{0.33} Pr^{0.33}) + (1.33 - 2.4\alpha_g + 1.2\alpha_g^2) Re_p^{0.7} Pr^{0.33}] \quad (5)$$

siendo Pr el número de Prandtl.

2.2 Resolución de fluidodinámica: predicción de la velocidad de mínima fluidización (U_{mf})

Tomando como referencia el montaje experimental reportado por [Subramani et al. \(2007\)](#), la simulación se centra en partículas de ilmenita ($\rho_p = 4690 \text{ kg/m}^3$, $d_p = 200 \text{ }\mu\text{m}$), del tipo B, según la clasificación de Geldart (1973). En el trabajo citado, se determinaron las velocidades de mínima fluidización con el lecho a diferentes temperaturas de operación. Los experimentos se llevaron a cabo en un lecho cilíndrico hecho de vidrio de sílice $D_i = 2,8 \text{ cm}$, $L = 25 \text{ cm}$, altura inicial de sólidos $H_0 = 4 \text{ cm}$, con temperaturas de operación entre 273 y 973 K. El aire se

precalentó antes de ingresar al lecho a la temperatura correspondiente.

Para las simulaciones se utilizaron los códigos CFD OpenFOAM y MFiX. En ambos casos, se realizó un análisis de convergencia de malla, con una malla tipo o-grid compuesta por 44.000 celdas para OpenFOAM y una malla de 35.000 celdas estructuradas del tipo cut-cell para MFiX. Estos refinamientos se seleccionaron tras un análisis a priori de convergencia de malla y demostraron producir un buen equilibrio entre los costos computacionales involucrados y la precisión de la solución numérica para estas condiciones.

Los resultados se muestran en la Figura 3. Por un lado, la Figura 3.a. muestra las curvas de ΔP vs. U obtenidas con MFiX, usadas para evaluar U_{mf} . Para cada temperatura, el valor del parámetro se obtuvo mediante la intersección de las interpolaciones de puntos en la condición de lecho fijo y aquella obtenida en la condición fluidizada. El mismo procedimiento se realizó con OpenFOAM. La Figura 3.b. muestra la comparación de los resultados generados por simulación y los experimentales.

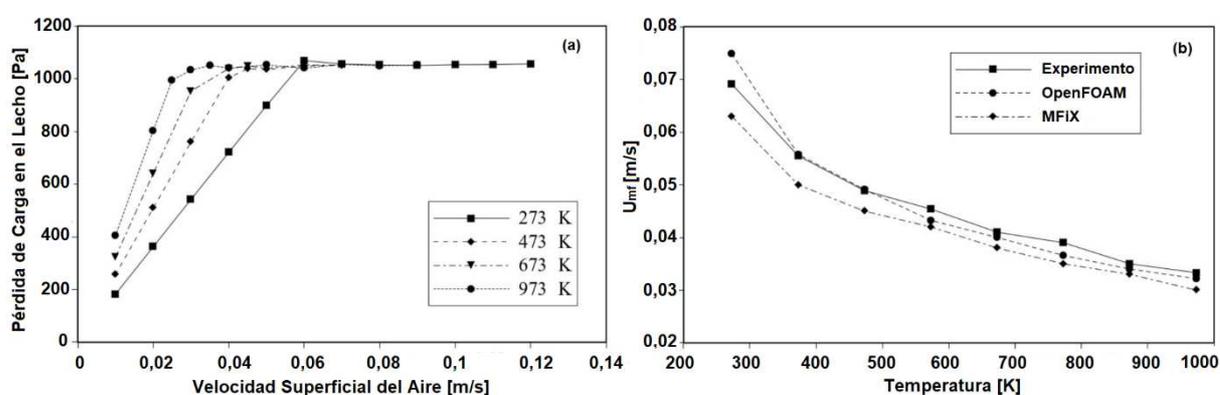


Figura 3: (a) Pérdida de carga vs. U generadas con MFiX a diferentes temperaturas. (b) Comparación con datos experimentales

En ambos casos, existe una tendencia de los simuladores a subestimar el valor de U_{mf} . Sin embargo, ambas simulaciones reproducen la tendencia de disminución de U_{mf} con el aumento de la temperatura, con ligeras diferencias a favor de OpenFOAM. En el caso particular de la pirólisis de OBDC, este resultado podría evitar que se realicen experimentos de caracterización de material inerte en fluidización previos al modelado, en el intervalo de temperatura reportado en la bibliografía (400–650 °C) para realizar los ensayos con recortes de perforación.

2.3 Evaluación del coeficiente de transferencia de calor en paredes verticales

En esta prueba, el coeficiente de transferencia de calor se estima a partir de simulaciones para un problema basado en el dispositivo experimental de Yusuf et al. (2012). Se trata de un lecho fluidizado pseudo-2D con una entrada tipo chorro de alta velocidad ($U = 16,6$ m/s, $T = 293$ K) en la parte lateral inferior, como se muestra en la Figura 4.a. La pared lateral derecha se encuentra a 333 K, las demás se encuentran aisladas. En el resto de la entrada en la parte baja del lecho, ingresa aire a la velocidad mínima de fluidización ($U_{mf} = 0,18$ m/s). Las dimensiones del lecho son 0,2 m de ancho, 0,7 m de altura y 0,025 m de espesor. Las partículas sólidas son de vidrio y su diámetro es 491 μm (Geldart B). La malla utilizada para ambos códigos consiste en un refinamiento uniforme en la dirección vertical y un refinamiento en la dirección horizontal, con celdas más pequeñas cerca de la pared caliente, como se muestra esquemáticamente en la Figura 4.b. La Tabla 2 muestra diferentes refinamientos de malla y su efecto en la solución mediante el coeficiente de transferencia de calor. En OpenFOAM, se

utilizaron 260 celdas en la dirección horizontal con celdas de 0.25 mm de ancho en contacto con la pared caliente, mientras que MFiX necesitó 40 celdas con una celda de 0.5 mm de ancho en contacto con la pared (malla 3 en Tabla 2). La diferencia de mallas entre los códigos se tradujo en tiempos computacionales totales diferentes (aunque se consideró un paso de tiempo uniforme de 1×10^{-5} s para ambos casos). OpenFOAM requirió alrededor de 10 horas de tiempo computacional para simular 2 segundos, mientras que MFiX necesitó alrededor de 4 horas.

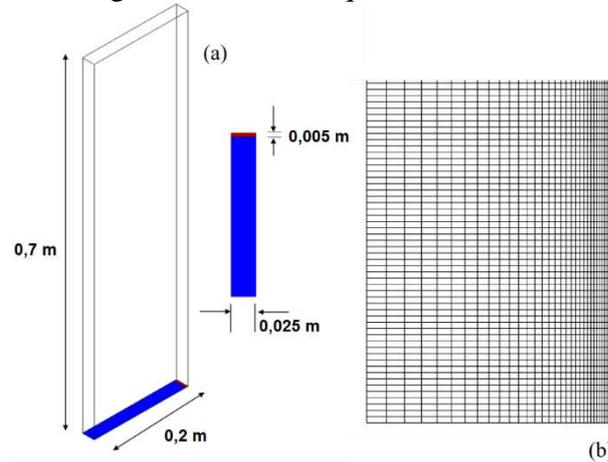


Figura 4: (a) Geometría del sistema en estudio, (b) Mallado refinado implementado en la solución

Tabla 2: Efecto del refinamiento en el valor del coeficiente de transferencia de calor obtenidos con MFiX

Malla	Ancho celda final/Ancho de celda inicial	H [W/m ² K]
1	5	50,1
2	1	92,3
3	0,5	165,4
4	0,05	166,1

En la [Figura 5](#) se muestra el coeficiente instantáneo de transferencia de calor local monitoreado a una altura $y = 0,1165$ m por encima del distribuidor, el cual se puede calcular como:

$$h_{local} = \frac{\alpha_s k_s \left| \frac{\partial T_s}{\partial x} \right|_{wall} + \alpha_g k_g \left| \frac{\partial T_g}{\partial x} \right|_{wall}}{T_w - T_{mix,bulk}} \quad (6)$$

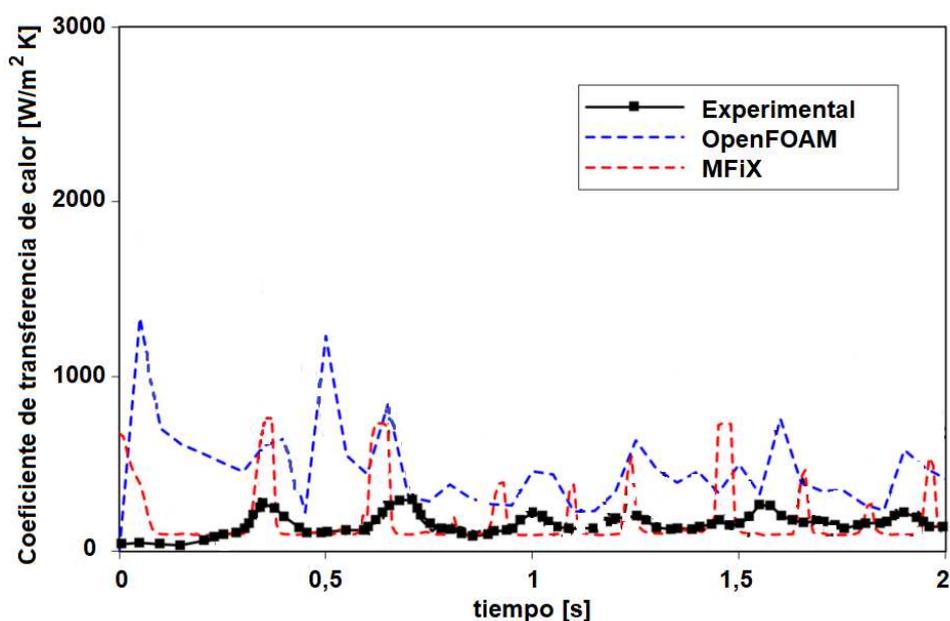


Figura 5: Coeficiente de transferencia de calor local evaluado en $y = 0,1165$ m

En principio, los picos generados en la simulación no se advierten en la representación de los datos experimentales. Esta diferencia puede atribuirse a una diferencia en la frecuencia de muestreo experimental, no reportada por Yusuf et al. (2012). En la Tabla 3, se comparan los valores medios del coeficiente local de transferencia de calor. Los valores medios ratifican lo observado en la Figura 5, con OpenFOAM generando valores del coeficiente de transferencia de calor siempre superiores al obtenido en el experimento, mientras que MFiX genera un valor medio muy similar al real.

Experimental	OpenFOAM	MFiX
169,9	398,5	165,4

Tabla 3: Comparación de resultados para el coeficiente h de transferencia de calor [$W/m^2 K$]

En esta instancia, con relación a la pirólisis en un lecho fluidizado usando OpenFOAM, sería necesario mejorar el modelo. Generalmente en las experiencias de pirólisis reportadas en la bibliografía, el calor necesario es provisto por las paredes del lecho, por lo que es necesario mejorar la predicción por parte de OpenFOAM, o adoptar el modelo presentado usando MFiX.

3 CONCLUSIONES

En este trabajo se aborda la construcción de un modelo CFD para la pirólisis de cuttings provenientes de la industria de petróleo y gas de la cuenca neuquina. En primera instancia, se presenta la caracterización fisicoquímica de los diferentes recortes (OBDC-1, OBDC-2 y OBDC-3), reportándose el tamaño, el análisis elemental, el análisis próximo. Se muestra también el análisis de pérdida de masa (TG), derivada de la pérdida de masa (DTG) y de análisis diferencial de temperatura DTA para la pirólisis de OBDC-1 a 10 °C/min. En particular, este tipo de análisis, se usará en una etapa posterior de este trabajo, para determinar los parámetros cinéticos involucrados en el proceso de pirólisis de los recortes. En la última parte del trabajo, se presenta la construcción del modelo CFD, con efectos térmicos, sin reacciones de pirólisis. Se simulan diferentes unidades fluidizadas con *software* CFD (MFiX y OpenFOAM), con validación a partir de datos reportados en la bibliografía con respecto a la velocidad de mínima fluidización de material inerte (eventualmente utilizable junto a los *cuttings*), y de transferencia

de calor pared-lecho. En general, los resultados muestran que el modelo resulta apto, independientemente del código.

A modo de perspectiva, el modelo CFD validado en este trabajo, junto a la inclusión de especies y cinéticas de degradación térmica, culminaría la construcción del modelo.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue financiado por las siguientes instituciones: Universidad del Comahue (PIN 2022-04/I260); Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET); Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA). CONICET (PIP 2021-2023 - 11220200100950CO); ANPCYT-FONCYT-Fundación YPF (PICTO 2022-1410).

REFERENCIAS

- Casadio, S., Geología de la Cuenca Neuquina y sus sistemas petroleros: una mirada integradora desde los afloramientos al subsuelo. 1era. Edición. Buenos Aires. Fundación YPF. Viedma. Universidad Nacional de Río Negro, 2015.
- Hou Y., Qi S., You H., Huang Z., Niu Q., The study on pyrolysis of oil-based drilling cuttings by microwave and electric heating. *Journal of Environmental Management* 228, 312–318, 2018.
- US EPA. SW-846 Test Method 3540C: Soxhlet Extraction, 1996.
- United States Environmental Protection Agency. SW 846 Test Method 9071B: N-hexane extractable material (HEM) for sludge, sediment, and solid samples, 1998.
- Özçimen, D., Karaosmanoğlu, F., Production and characterization of bio-oil and biochar from rapeseed cake. *Renewable energy*, 29(5), pp.779-787, 2004.
- Xu, T., Zhang, H., Zhan, X. and Wang, Y., Pyrolysis kinetics and environmental risks of oil-based drill cuttings at China's largest shale gas exploitation site. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 246, p.114189, 2022.
- Herrero Ducloux, A., Reconocimiento de la zona situada entre la vía férrea, el río Neuquén y el meridiano de Plaza Huincul. *Yacimientos Petrolíferos Fiscales*. 23pp, 1938.
- Shen, Y.J., Hou, X., Yuan, J.Q., Wang, S.F. and Zhao, C.H., Thermal cracking characteristics of high-temperature granite suffering from different cooling shocks. *International Journal of Fracture*, 225, pp.153-168, (2020).
- Sia, S.Q. and Wang, W.C., 2020. Numerical simulations of fluidized bed fast pyrolysis of biomass through computational fluid dynamics. *Renewable Energy*, 155, pp.248-256.
- Gidaspow, D. *Multiphase flow and fluidization: continuum and kinetic theory descriptions*. Academic press, 1994.
- Zehner, P.; Schlünder, E. Thermal conductivity of packings at moderate temperatures. *Chem. Ing. Tech.* 1970, 42, 933.
- Gunn, D. Transfer of heat or mass to particles in fixed and fluidised beds. *Int. J. Heat Mass Transf.* 1978, 21, 467–476.
- Geldart, D. Types of gas fluidization. *Powder Technol.* 1973, 7, 285–292.
- Subramani, H.J.; Balaiyya, M.M.; Miranda, L.R. Minimum fluidization velocity at elevated temperatures for Geldart's group-B powders. *Exp. Therm. Fluid Sci.* 2007, 32, 166–173.
- Yusuf, R.; Halvorsen, B.; Melaen, M.C. An experimental and computational study of wall to bed heat transfer in a bubbling gas–solid fluidized bed. *Int. J. Multiph. Flow* 2012, 42, 9–23.